

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

特許公報 (B2)

(11)【特許番号】

特許第3361691号 (P3361691)

(45)【発行日】

平成15年1月7日 (2003. 1. 7)

(43)【公開日】

平成9年10月28日 (1997. 10. 28)

## Filing

(24)【登録日】

平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(21)【出願番号】

特願平8-111934

(22)【出願日】

平成8年4月9日 (1996. 4. 9)

【審査請求日】

平成9年11月7日 (1997. 11. 7)

【審判番号】

不服2000-3109 (P2000-3109/J1)

【審判請求日】

平成12年3月7日 (2000. 3. 7)

## Public Availability

(45)【発行日】

平成15年1月7日 (2003. 1. 7)

(43)【公開日】

平成9年10月28日 (1997. 10. 28)

## Technical

(54)【発明の名称】

OA機器用高導電性ポリウレタン樹脂接着剤

(51)【国際特許分類第7版】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 3361691 number (P3361691)

(45) [Issue Date]

Heisei 15 year January 7 day (2003.1. 7)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 October 28 days (1997.10. 28)

(24) [Registration Date]

Heisei 14 year October 18 day (2002.10.18)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 111934

(22) [Application Date]

1996 April 9 days (1996.4. 9)

{Request for Examination day}

1997 November 7 days (1997.11. 7)

[Appeal Number]

Dissatisfaction 2000 - 3,109 (P2000 - 31 09/J1)

{Judgement claim day}

2000 March 7 days (2000.3. 7)

(45) [Issue Date]

Heisei 15 year January 7 day (2003.1. 7)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 October 28 days (1997.10. 28)

(54) [Title of Invention]

**HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY  
POLYURETHANE RESIN ADHESIVE FOR OA  
EQUIPMENT**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09J175/04	C09J175/04
C08G 18/40	C08G 18/40
18/42	18/42
【FI】	【FI】
C09J175/04	C09J175/04
C08G 18/40	C08G 18/40
18/42	18/42
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
7	7
(56)【参考文献】	(56) [Cited Reference(s)]
【文献】	[Literature]
特開 昭59-6255(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 59 - 6255 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-128550(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 128550 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-157698(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 157698 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-172639(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 172639 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-100650(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 100650 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-231444(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 2 31 444 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-287441(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 287441 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-340845(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 340845 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平6-340846(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 340846 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平7-62321(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 62321 (JP,A )
【文献】	[Literature]
特開 平7-110934(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 110 934 (JP,A )

## 【文献】

特開 平6-287268(JP, A)

## 【文献】

特開 平9-278862(JP, A)

## (58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名)C09J 1/00 - 201/10 CAS(S  
TN)REGISTRY(STN)

## (65)【公開番号】

特開平9-279119

## Parties

## Assignees

## (73)【特許権者】

## 【識別番号】

000230135

## 【氏名又は名称】

日本ポリウレタン工業株式会社

## 【住所又は居所】

東京都港区芝四丁目1番23号

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

角田 正平

## 【住所又は居所】

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

## (72)【発明者】

## 【氏名】

小西 伸

## 【住所又は居所】

神奈川県藤沢市遠藤1893-8【合議体】【審判  
長】板橋 一隆【審判官】西川 和子【審判官】鈴  
木 紀子

## Claims

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水系を除く溶液反応法及び無溶剤下で反応さ

## [Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 287268 (JP,A)

## [Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 278862 (JP,A)

## (58) [Field of Search]

(International Class 7,DB name) C09J 1/00 - 201/10 CAS  
(STN) Registry (STN)

## (65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 279119

## (73) [Patent Rights Holder]

## [Identification Number]

000230135

## [Name]

NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO. LTD. (DB  
69-062-0273)

## [Address]

Tokyo Prefecture Minato-ku grass 4-1-23

## (72) [Inventor]

## [Name]

Kakuta Masahira

## [Address]

Kanagawa Prefecture Yokohama City Hodogaya-ku  
Kariba-cho 422 - 14

## (72) [Inventor]

## [Name]

Konishi Noburu

## [Address]

Kanagawa Prefecture Fujisawa City Endo 1893 - 8 {council }  
{Head Trial Examiner } Itabashi Kazutaka {Trial Examiner }  
Nishikawa Kazuko {Trial Examiner } Suzuki Noriko

## (57)[Claim(s)]

## [Claim 1]

With adhesive where bonded material which is acquired with

せる方法によって得られる被着材料が非金属用である接着剤であって、ガラス転移温度が 30 deg C 以下で、かつ、SO<sub>3</sub>M、COOM(式中、Mは水素、アルカリ金属、アンモニウムイオンを示す。)で表されるイオン性セグメントを1種以上含有し、

更に、融解熱が 200kJ/mol 以下の脂肪族長鎖ポリオールを用いた体積固有抵抗値が  $10^6 \sim 10^9$  Ω cm であるポリウレタン樹脂を用いることを特徴とする磁気記録媒体を除くOA 機器用高導電性ポリウレタン樹脂接着剤。

#### 【請求項 2】

水系を除く溶液反応法及び無溶剤下で反応させる方法によって得られる被着材料が非金属用である接着剤であって、ポリウレタン樹脂が脂肪族長鎖ポリオールと有機ポリイソシアネート、又は、脂肪族長鎖ポリオールと有機ポリイソシアネートと、脂肪族長鎖ポリオールのモル数に対して 1/2 モル以下の鎖延長剤とを反応させて得られることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体を除く OA 機器用高導電性ポリウレタン樹脂接着剤。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は接着剤等に用いられるポリウレタン樹脂に関する。

更に詳しくは、中程度の導電性(体積固有抵抗値が  $10^6 \sim 10^9$  Ω cm)を有することで静電気特性、帯電性、潜像印刷性等を改善するために用いられるポリウレタン樹脂、及び金属間の接着部の絶縁に起因する腐食や、OA 機器などの電磁波シールド性等を改善するために用いられる高導電性ポリウレタン樹脂接着剤に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来から、静電気特性、帯電性、潜像印刷性等の改善に関して過塩素酸金属、アンモニウム塩に代表される各種フィラーの添加、ドーピングなどの手法が用いられてきた。

method which reacts under solution reaction method and solventless which exclude aqueous system is the for nonmetal, glass transition temperature 30 deg C or less, at same time, ionic segment which is displayed with SO<sub>3</sub>M、COOM (In Formula, M shows hydrogen、alkali metal、ammonium ion.) one kind or more is contained,

Furthermore, high electrical conductivity polyurethane resin adhesive. for OA equipment which excludes the magnetic recording medium to which volume-specific resistance to which heat of fusion uses aliphatic long chain polyol of 200 kJ/mol or less  $10^6 \sim 10^9$  the:oa -cm uses polyurethane resin which is and makes feature

#### [Claim 2]

With adhesive where bonded material which is acquired with method which reacts under solution reaction method and solventless which exclude aqueous system is the for nonmetal, polyurethane resin aliphatic long chain polyol and organic polyisocyanate、or aliphatic long chain polyol and organic polyisocyanate and, Reacting, it is acquired chain extender of 1/2 mole or less vis-a-vis number of moles of aliphatic long chain polyol high electrical conductivity polyurethane resin adhesive. for OA equipment which excludes magnetic recording medium which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

##### [Technological Field of Invention]

As for this invention it regards polyurethane resin which is used for the adhesive etc.

Furthermore as for details, it is something regarding high electrical conductivity polyurethane resin adhesive which is used in order to improve polyurethane resin, and originate in insulating of adhered part between metal corrosion and OA equipment or other electromagnetic shielding property etc which are used in order to improve static electricity quality and electrostatic property、latent image printing etc by fact that it possesses electrical conductivity (volume-specific resistance  $10^6 \sim 10^9$ :oa -cm) of medium extent.

##### [0002]

##### [Prior Art]

From until recently, addition and doping or other technique of various filler which are represented in perchloric acid metal、ammonium salt static electricity quality, in regard to electrostatic property、latent image printing or other improvement were used.

しかし、いずれの方法も樹脂マトリクスに非相溶のものを添加し、表面に滲出させて必要な特性を確保するものであり、必然的にブリードアウトによる表面汚染を生じ、しかもブリードアウトが終われば導電特性も失われるという非恒久的なものであった。

また、カーボンブラックを配合する方法も種々行われているが、カーボンブラックの強固なストラクチャーによって、カーボンブラックが均一に分散されず、本発明に示す  $10^8 \Omega \text{ cm}$  程度の体積固有抵抗値を安定的に得ることは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、上記事情に鑑み、添加剤類を加えることなく、ポリウレタンの構成成分について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、ガラス転移温度が  $30 \text{ deg C}$  以下で、かつ、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{COOM}$  (式中、 $\text{M}$  は水素、アルカリ金属、アンモニウムイオンを示す。) で表されるイオン性セグメントを 1 種以上含有し、更に、融解熱が  $200 \text{ kJ/mol}$  以下の脂肪族長鎖ポリオールを用いた体積固有抵抗値が  $10^6 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$  であるポリウレタン樹脂を用いることを特徴とする水系を除く溶液反応法及び無溶剤下で反応させる方法によって得られる被着材料が非金属用である磁気記録媒体を除く OA 機器用高導電性ポリウレタン樹脂接着剤であり、ポリウレタン樹脂が脂肪族長鎖ポリオールと有機ポリイソシアネート、又は、脂肪族長鎖ポリオールと有機ポリイソシアネートと、脂肪族ポリオールのモル数に対して  $1/2$  モル以下の鎖延長剤とを反応させて得られる水系を除く溶液反応法及び無溶剤下で反応させる方法によって得られる被着材料が非金属用である磁気記録媒体を除く OA 機器用高導電性ポリウレタン樹脂接着剤である。

【0005】

【本発明の実施の形態】

まず、本発明のポリウレタン樹脂を構成する成分について以下に説明する。

本発明に使用される長鎖ポリオールとしては、

But, any method and it adds those of immiscible to resin matrix, exudation does in surface and being something which guarantees necessary characteristic, it causes surface contamination inevitably with bleed out, if furthermore bleed out ends, non- permanent ones where conduction characteristic are lost.

In addition, also method which combines carbon black is done the various, but  $10^{>8}$  where with strong jp7 ラク jp8 ゆ A of carbon black, carbon black is not dispersed by uniform, shows in the this invention the:oa it was difficult -cm extent to obtain volume-specific resistance in stable.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

You considered this inventor etc, to above-mentioned situation, result of repeating diligent investigation without adding additive, concerning ingredient of polyurethane this invention reached to completion.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

Namely as for this invention, glass transition temperature  $30 \text{ deg C}$  or less, at same time, one kind or more to contain ionic segment which is displayed with  $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{COOM}$  (In Formula,  $\text{M}$  shows hydrogen、alkali metal、ammonium ion. ), furthermore, With high electrical conductivity polyurethane resin adhesive for OA equipment which excludes magnetic recording medium where bonded material which is acquired with method which reacts under solution reaction method and solventless which exclude aqueous system to which volume-specific resistance to which heat of fusion uses aliphatic long chain polyol of  $200 \text{ kJ/mol}$  or less  $10^{>6} \sim 10^9$  the:oa-cm uses polyurethane resin which is and makes feature is the for nonmetal, polyurethane resin aliphatic long chain polyol and organic polyisocyanate、or, chain extender of  $1/2$  mole or less reacting, it is a high electrical conductivity polyurethane resin adhesive for the OA equipment which excludes magnetic recording medium where bonded material which is acquired with method which reacts under solution reaction method and solventless which exclude the aqueous system which is acquired is for nonmetal vis-a-vis number of moles of the aliphatic long chain polyol and organic polyisocyanate and aliphatic polyol.

【0005】

[Embodiment of the Invention]

First, you explain below concerning component which forms polyurethane resin of this invention.

polyester、polylactone system, there is a

ポリエステル系、ポリラクトン系、ポリカーボネート系、ポリエーテル系ポリオール、及びこれらのコポリオールがあり、また、これら長鎖ポリオールを単独使用、または併用してもよい。

これら長鎖ポリオールは公知の方法で得られるものであり、分子量としては 30~10000 が好ましい。

これらポリオールの融解熱は 200kJ/mol 以下が望ましい。

#### 【0006】

一般にポリウレタン樹脂はその構成成分の大部分をポリオールが占めており、ポリオールの性質はポリウレタンに強く反映される。

ポリオールの融解熱が 200kJ/mol 以上ではウレタン化反応後もポリオールの結晶化が発生し易く、ポリウレタン樹脂のイオン伝導を阻害し、著しく体積固有抵抗値が増大するため望ましくない。

#### 【0007】

ポリエステルポリオールとしては、公知のコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸またはその酸エステル、酸無水物等のジカルボン酸・酸エステル、酸無水物と、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、あるいはビスフェノール A のエチレオキサイド、または、プロピレオキサイド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等のジアミンまたはアミノアルコール等単独又はこれらの混合物との脱水縮合反応で得られるポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、またはイブシロン-カプロラクトン等の環状エステル(ラクトン)モノマーの開環重合で得られるラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられ、各成分の選択、重合度の調節で融解熱を 200kJ/mol 以下に設計する必要がある。

#### 【0008】

ポリカーボネートポリオールとしては一般には多価アルコールとジエチレンカーボネート、ジメチ

polycarbonate-based, polyether type polyol, and these copolyol as long chain polyol which is used for this invention, in addition, sole use, or it is possible to jointly use these long chain polyol.

As for these long chain polyol being something which is acquired with known method, 30 - 10000 is desirable as molecular weight.

heat of fusion of these polyol 200 kJ/mol or less is desirable.

#### [0006]

As for polyurethane resin polyol has occupied major portion of ingredient generally, property of polyol is strongly reflected on polyurethane.

heat of fusion of polyol is easy to occur after urethane forming reaction crystallization of polyol with 200 kJ/mol or more, ion conduction of polyurethane resin the inhibition does, because volume-specific resistance increases considerably, is not desirable.

#### [0007]

As polyester polyol, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid, hexahydro orthophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid or acid ester, acid anhydride or other dicarboxylic acid \* acid ester, acid anhydride and ethyleneglycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 2- propylene glycol, 1, 3- butanediol, 1, 4- butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 3- methyl-1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, diethylene glycol of the public knowledge, 1 and 4 -cyclohexane dimethanol, or listing alone or lactone polyester polyol which such as  $\epsilon$ -caprolactone or other annular ester (lactone) monomer which is acquired with ring opening polymerization of polyester polyol, polyester amide polyol, or epsilon-caprolactone or other annular ester (lactone) monomer which is acquired with dehydrating condensation reaction of these blend or professional bisphenol A adduct or other glycol, hexamethylene diamine, xylene diamine, isophorone diamine, monoethanolamine or other diamine or amino alcohol of bisphenol A, It is necessary with selection of each component and adjustment of the degree of polymerization to design heat of fusion 200 kJ/mol or less.

#### [0008]

It is necessary to be acquired generally with alcohol elimination reaction etc of the polyhydric alcohol and

ルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等との脱アルコール反応などで得られ、この多価アルコールとしてはエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の単独又はこれらの複数使用からなるポリカーボネートポリオールが挙げられ、各成分の選択、重合度の調節で融解熱を 200kJ/mol 以下に設計する必要がある。

## 【0009】

ポリエーテルポリオールとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフランなどを開環重合させたポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、および、これらを共重合したコポリエーテル、更に前記のポリエステル、ポリカーボネートポリオールを開始剤としたエステルエーテルが挙げられ、各成分の選択、重合度の調節で融解熱を 200kJ/mol 以下に設計する必要がある。

## 【0010】

本発明で使用される鎖延長剤としては一般に分子量 300 以下の分子内に 2 個以上の活性水素を含有する物質であり、公知のアルコール、アミン、アミノアルコール等が用いられる。

例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、あるいはビスフェノール A のエチレンオキサイド、または、プロピレンオキサイド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、メチレンビス(オルソクロロアニリン)、モノエタノールアミン等のジアミン又はアミノアルコール等が挙げられ、他に水、尿素も鎖延長剤として使うことができる。

上記の化合物は単独でまたは混合して使用することが出来る。

diethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, diphenyl carbonate etc as polycarbonate polyol, ethyleneglycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 2- propylene glycol, 1, 3- butanediol, 1, 4- butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 3- methyl-1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, diethylene glycol, 1 and 4 -cyclohexane dimethanol or other alone or to be able to list polycarbonate polyol which consists of these plural uses as this polyhydric alcohol, with selection of each component and adjustment of the degree of polymerization to design heat of fusion 200 kJ/mol or less.

## 【0009】

It is necessary ring opening polymerization is done polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene ether glycol etc which, and, copolyether, which copolymerizes these furthermore for ester ether which designates aforementioned polyester, polycarbonate polyol as initiator to be able to list ethylene oxide, propylene oxide, tetrahydrofuran etc as polyetherpolyol, with selection of each component and adjustment of the degree of polymerization to design heat of fusion 200 kJ/mol or less.

## 【0010】

With substance which contains active hydrogen of 2 or more generally in the intramolecular of molecular weight 300 or below as chain extender which is used with this invention, it can use alcohol, amine, amino alcohol etc of public knowledge.

for example ethyleneglycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 2- propylene glycol, 1, 3- butanediol, 1, 4- butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 3- methyl-1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, trimethylolpropane, glycerine, diethylene glycol, 1 and 4 -cyclohexane dimethanol, bis hydroxyethoxy benzene, or ethylene oxide, or propylene oxide addition product or other glycol, hexamethylene diamine, xylene diamine, isophorone diamine, methylene bis of the bisphenol A (ortho chloroaniline ), you can list monoethanolamine or other diamine or amino alcohol, etc you use in other things the water and urea as chain extender it is possible .

Or mixing with alone, you use above-mentioned compound it is possible .

また、鎖延長剤の配合 mol 数の合計は、ポリオール mol 数以下、より好ましくはポリオール mol 数の 1/2 以下が好ましい。

鎖延長剤の配合 mol 数の合計が、ポリオールの mol 数を越える場合、凝集力の強いウレタン結合量が増し、強靱な物性が得られるが、イオン伝導を阻害し、抵抗値が増してしまう。

#### 【0011】

本発明に使用されるイオン性セグメントとしては次に示す化合物が挙げられ、ポリエステル及び/又は、鎖延長剤としてポリウレタン樹脂の分子内に導入することが出来る。

#### 【0012】

SO<sub>3</sub>M 基の導入例としては、2-ナトリウムスルホ-1,4-ブタンジオール、2-カリウムスルホ-1,4-ブタンジオール等のスルホン酸金属塩含有グリコール、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホコハク酸等のスルホン酸金属塩含有ジカルボン酸等を前記の鎖鎖ポリオール原料として、及び/又は鎖延長剤として用いる方法が挙げられる。

#### 【0013】

COOM 基の導入例としては、ビス(2,2-ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,3-ジヒドロキシプロピオン酸、2,3-ジヒドロキシ-メチルプロピオン酸、2,2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸、2,3-ジヒドロキシ-2-(1-メチルエチル)ブタン酸、3,11-ジヒドロキシテトラデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、1,2-ジヒドロ-6-ヒドロキシ-2-オキシ-4-ピリジンカルボン酸、2,3-ジヒドロキシブタン二酸、2,3-ジヒドロキシ-2-メチルブタン二酸等、及びこれらの塩を前述の鎖鎖ポリオール原料として、及び/又は鎖延長剤として用いる方法が挙げられる。

#### 【0014】

本発明で使用されるポリイソシアネートモノマーとしては、具体的には例えば、公知の 2,4-トリレンジイソシアネート(以下 TDI と称略する)、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェルメタンジイソシアネート(以下 MDI と称略する)、2,4'-ジフェルメタンジイソシアネート(以下 2,4' MDI と称略する)、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニル

In addition, as for total of combination number of moles of chain extender, below number of moles of polyol, 1/2 or less of number of moles of more preferably polyol are desirable.

When total of combination number of moles of chain extender, it exceeds the number of moles of polyol, urethane bond quantity where cohesiveness is strong increases, tough property is acquired, but ion conduction inhibition is done, the resistance increases.

#### 【0011】

You can list compound which is shown next, as ionic segment which is used for this invention it introduces to intramolecular of polyurethane resin you are possible as polyester and/or, chain extender.

#### 【0012】

As introduction example of SO<sub>3</sub>M group, you can list method which it uses 2-sodium sulfo-1, 4- butanediol, 2- potassium sulfo-1, 4- butanediol or other metal sulfonate with salt content glycol, 5-sodium sulfo isophthalic acid, 5-potassium sulfo isophthalic acid, sodium sulfosuccinic acid or other metal sulfonate salt content dicarboxylic acid etc as aforementioned long chain polyol starting material, as and/or chain extender.

#### 【0013】

As introduction example of COOM basis, you can list method which it uses bis (2 and 2-hydroxymethyl) propanoic acid, 2, 3- dihydroxy propanoic acid, 2, 3- dihydroxy-methyl propanoic acid, 2, 2- dihydroxy methyl propanoic acid, 2, 3- dihydroxy -2- (1-methylethyl) butanoic acid, 3, 11- dihydroxy tetra- Deccan acid, 9 and 10- dihydroxy octadecanoic acid, 1, 2- dihydro-6-hydroxy -2- oxy-4- pyridinecarboxylic acid, 2, 3- dihydroxy butanedioic acid, 2, 3- dihydroxy -2- methylbutane two acids etc, and with these salt as the aforementioned long chain polyol starting material, as and/or chain extender.

#### 【0014】

2 and 4 -toluene diisocyanate (Below TDI and name you abbreviate. ), 2 and 6 -toluene diisocyanate, xylene-1, 4- diisocyanate, xylene-1, 3- diisocyanate, 4,4'-di-フェニルメタンジイソシアネート of for example public knowledge (Below MDI and name you abbreviate. ), 2 and 4'-di-フェニルメタンジイソシアネート (Below 2 and 4' MDI and name you abbreviate. ), 4 and 4'-diphenylether diisocyanate, 2-nitro biphenyl-4,4'-diisocyanate, 2,2'-biphenyl propane-4,4'-diisocyanate, 3,3'-dimethyl diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 4,4'-biphenyl propane diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, naphthylene-1, 4- diisocyanate, ナフ



ルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下 HDI と称略する)、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等のジイソシアネート及び/又はこれらの重合体、ポリメリック体が挙げられる。

## 【0015】

前記ポリウレタン製造において、ポリウレタン樹脂が線状の場合は活性水素化合物とイソシアネート化合物の NCO/OH モル比は 0.6/1.00~1.15/1.00 が好ましい。

更に、得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂に必要に応じて通常のポリイソシアネート硬化剤を添加することも出来る。

ポリイソシアネート硬化剤としては、イソシアネート基を 2 個以上有する低分子量ポリイソシアネートを反応させた分子末端をイソシアネート基とした化合物等が挙げられ、例えば、日本ポリウレタン工業製、コロネート L、コロネート 2030、コロネート HL、コロネート HX 等が挙げられる。

## 【0016】

ポリウレタン樹脂を熱硬化性樹脂とする場合は、前記の線状ポリウレタン成分を分割し、適宜選択したイソシアネート成分と、前記のポリオール、鎖延長剤から選択された活性水素化合物との反応物であるイソシアネート末端プレポリマーを合成し、このイソシアネート末端プレポリマーと、前述のポリオール、鎖延長剤から選択された架橋剤としての活性水素化合物とを使用時に混合、架橋させることも出来る。

この際のイソシアネート末端プレポリマーと架橋剤の NCO/OH モル比は 0.6/1.00~1.15/1.00 が好ましい。

この場合も、イソシアネート末端プレポリマーに必要に応じて通常のポリイソシアネート硬化剤を添加することも出来る。

ポリイソシアネート硬化剤としては、イソシアネ

#re-1, 5-diisocyanate, 3,3'-dimethoxy biphenyl-4,4'-diisocyanate or other aromatic diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (Below HDI and name you abbreviate. ), 3-methyl-1,5-pentane diisocyanate, lysine diisocyanate or other aliphatic diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenated toluene diisocyanate, hydrogenated xylene diisocyanate, hydrogenated diphenylmethane diisocyanate, tetramethyl xylene diisocyanate or other cycloaliphatic diisocyanate or other diisocyanate and/or you can list these polymer, polymer concretely as polyisocyanate monomer which is used with this invention.

## 【0015】

At time of producing aforementioned polyurethane, when polyurethane resin is linear state, NCO/OHmole ratio of active hydrogen compound and isocyanate compound 0.6/1.00 -1.15/1.00 is desirable.

Furthermore, it is possible also to add according to need conventional polyisocyanate curing agent to thermoplastic polyurethane resin which is acquired.

As polyisocyanate curing agent, compound etc which designates molecule end which reacts as isocyanate group can list low-molecular-weight polyisocyanate which 2 or more it possesses, isocyanate group the for example Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 ) make, can list Coronat<sup>®</sup> L, Coronat<sup>®</sup> 2030, Coronat<sup>®</sup> HL, Coronat<sup>®</sup> HX etc.

## 【0016】

When polyurethane resin is designated as thermosetting resin, it divides the aforementioned linear state polyurethane component, it synthesizes isocyanate terminated polymer which is a reaction product of the isocyanate component which is selected appropriately and active hydrogen compound which is selected from aforementioned polyol, chain extender, it mixes active hydrogen compound as crosslinking agent which is selected from this isocyanate terminated polymer and aforementioned polyol, chain extender when using crosslinking it is possible also to do.

In this case NCO/OHmole ratio of isocyanate terminated polymer and crosslinking agent 0.6/1.00 - 1.15/1.00 is desirable.

In this case and adding according to need conventional polyisocyanate curing agent to isocyanate terminated polymer it is possible.

As polyisocyanate curing agent, compound etc which

ート基を 2 個以上有する低分子量ポリイソシアネートを反応させた分子末端をイソシアネート基とした化合物等が挙げられ、例えば、日本ポリウレタン工業製、コロネート 2030、コロネート HL、コロネート HX 等が挙げられる。

【0017】

更に、触媒として、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の第 3 アミン、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛等の金属塩、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキサイド等の有機金属化合物などが挙げられる。

安定剤として置換ベンゾトリアゾール類等の紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体等の熱酸化に対する安定剤を配合することによってポリウレタン樹脂の諸性能を安定化させることが出来る。

【0018】

また、このポリウレタン樹脂を製造するにあたっては、従来の公知の方法をとることができ、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジオキサン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の単一または混合溶剤系で反応させる溶液反応法、無溶剤下で反応剤を十分に混合、反応させる方法等、通常の製造方法を用いることが出来る。

【0019】

【発明の効果】

本発明のポリウレタン樹脂を用いることにより、導電性を付与でき、静電気特性を向上させることが可能となり、樹脂への種々の添加剤、ドーパント等の添加量の削減もしくは未添加が可能となり、接着剤、特に磁気記録媒体を除く OA 機器用高導電性ポリウレタン接着剤等の生産性、物性の向上を図ることが出来る。

更に本発明のポリウレタン樹脂は、フィルムラミネート用接着剤、エラストマー、インキバインダー、プラスチック等の表面処理剤、アスファルト、コンクリートの改質剤、その他の接着剤、コーティング剤として応用することが出来る。

【0020】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて更に詳しく述べるが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

なお、合成例、実施例及び比較例における「部」

designates molecule end which reacts as isocyanate group can list low-molecular-weight polyisocyanate which 2 or more it possesses, isocyanate group the for example Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 ) make, can list Coronate 2030, Coronate HL, Coronate HX etc.

【0017】

Furthermore, you can list triethylamine, triethylene diamine or other tertiary amine, potassium acetate, zinc stearate or other metal salt, dibutyl tin laurate, dibutyl tin oxide or other organometallic compound etc as catalyst.

performance of polyurethane resin are stabilized is possible the stabilizer for stabilizer, phenol derivative or other thermal oxidation for substituted benzo triazoles or other ultraviolet light as stabilizer is combined with .

【0018】

In addition, when this polyurethane resin is produced, conventional known method is taken, it is possible , under solution reaction method, solventless which reacts with toluene, xylene, benzene, dioxane, cyclohexanone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethylacetate, butyl acetate or other single or mixed solvent system reactant it mixes to fully and it uses, conventional manufacturing method such as method which reacts, it is possible .

【0019】

[Effects of the Invention]

Be able to grant electrical conductivity, static electricity quality it improves to become possible, improvement of high electrical conductivity polyurethane adhesive or other productivity, property for OA equipment where reduction or no addition of various additive, dopant or other addition quantity to resin become possible, exclude adhesive, especially magnetic recording medium is assured by using polyurethane resin of this invention, is possible .

Furthermore polyurethane resin of this invention, applies is possible as modifier, other adhesive, coating agent of film lamination adhesive, elastomer, ink binder, plastic or other surface treatment agent, asphalt, concrete.

【0020】

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is expressed in detail with Working Example , but this invention is not something where is limited in only Working Example.

Furthermore, if as for "part" or "%" in synthesis example,

及び「%」は特に断りのないかぎり、「重量部」及び「重量%」を示す。

【0021】

〔ポリオール合成〕

合成例 1

攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を備えた反応器にアジピン酸 664.1 部、1,4-ブタンジオール 499.7 部、テトラブチルチタネート 0.01 部を仕込み、140~220 deg C で 10 時間反応させた後、180~220 deg C で 5 時間かけて 20mmHg まで減圧し、更に 5~20mmHg、200~220 deg C で 10 時間重縮合反応を行なった。

得られたポリオールの 1 分子当たりの平均水酸基数は 2.0、水酸基価は 112、数平均分子量 2000、DSC 測定による融解熱は 71kJ/mol であった。

これをポリオール A とする。

これらの組成、物性をまとめて表 1 に示す。

【0022】

合成例 2~12 ポリオールの合成例 1 と同様の手法で、ポリオール B~R を合成した。

これらの組成、物性をまとめて表 1~表 2 に示す。

【0023】

【表 1】

	ポリオール A	ポリオール B	ポリオール C	ポリオール D	ポリオール E	ポリオール F	ポリオール G	ポリオール H	ポリオール I
アジピン酸	664.1	697.0	716.7	506.1	502.4	625.0		564.5	625.0
1,4-ブタンジオール									
5-ヒドロキシペンタン酸									
アルコキシ							31.04		
1,4-ブタンジオール	499.7	474.9	460.0						
1,6-ヘキサンジオール				619.5	541.2	529.1			
3-ヒドロキシ-1,5-ペンタジオール								574.7	529.1
2-ヒドロキシ-2-メチル-1,3-ブタンジオール									
その他									
エチレンオキシド									
プロピレンオキシド									
テトラヒドロフラン									
γ-ブチロラクトン							959.0		
数平均分子量	1000	2000	5000	550	2000	5000	2000	1000	5000
1 分子当たりの平均水酸基数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
融解熱 (kJ/mol)	71	161	395	58	220	501	203	0	0

【0024】

【表 2】

Working Example and Comparative Example there is notespecially notice, "parts by weight " and "weight% " is shown.

【0021】

{Synthesis of polyol }

synthesis example 1

You inserted adipic acid 664.1 part, 1, 4- butanediol 499.7 part, tetrabutyl titanate 0.01 part in reactor which has stirrer, thermometer and portion circulating cooler, with 140 - 220 deg C 10 hours reactions later, 5 hours applied with 180 - 220 deg C and vacuum did to 20 mmHg, furthermore did 10 hours condensation polymerization with 5 - 20 mmHg, 200~220 deg C.

As for even hydroxy group value of per molecule of polyol which it acquires 2.0, as for hydroxyl number 112, number-average molecular weight 2000, DSC measurement as for heat of fusion which depends theywere 71 kJ/mol.

This is designated as polyol A.

Collecting these composition、 property, it shows in Table 1.

【0022】

With technique which is similar to synthesis example 1 of synthesis example 2~12 polyol, polyol B~R was synthesized.

Collecting these composition、 property, it shows in Table 1~Table 2.

【0023】

【Table 1】

【0024】

【Table 2】

	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9	6'12-9
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
成分							546.5	392.9	484.6
77777777									
77777777									
6-1111111177777777							148.1	148.1	17.8
77777777									
アル	62.07	31.04	62.07	31.04	62.07				
コ									
ール						45.1	472.2	587.9	
成分									
1, 4-77777777									
1, 6-77777777									
3-77777777, 5-77777777									
2-77777777, 3-77777777									621.1
その他									
エチレンオキシド	937.9	969.0			189.3				
プロピレンオキシド			937.9	969.0	748.6				
テトラヒドロフラン						954.9			
ヘキサプロラク톤									
数平均分子量	1000	2000	1000	2000	1000	2000	1000	560	2000
1分子当りの平均水酸基数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
融解熱 (kJ/mol)	169	359	0	0	0	204	64	50	0

\*セイコー電子工業 OSC-200、昇温速度：6℃/min、測定温度範囲：-100～150℃

## 【0025】

## 実施例 1

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器にポリエステルポリオール A(表 1 参照)240.0 部、ポリオール P60.0 部、メチルエチルケトン/トルエン=3/1 の混合溶媒 300 部を仕込み、50 deg C で溶解混合した後、ウレタン化触媒としてジオクチル錫ジラウレート 0.06 部を加え、次いで、MDI60.0 部を加え、75 deg C にて反応させた。

反応が進行するにつれて、粘度が上昇するので、適時、メチルエチルケトン/トルエン=3/1 の混合溶媒にて希釈し、赤外スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して、均一透明な溶液を得た。

この様にして得られたポリウレタン樹脂溶液は、固形分 30%であり、GPC 測定によるポリスチレン換算での数平均分子量は約 26000 であった。

得られたポリウレタンを PU-A1 とする。

これらの PU 樹脂組成と評価結果を表 3 に示す。

(1)得られたポリウレタン樹脂溶液に硬化剤としてコロネート L を混合(固形分換算 100 部/10 部)し、離型紙上に乾燥後、120 deg C × 2 時間キュアさせ、約 100 μm の透明キャストフィルムを作成した。

このフィルムの表面をメタノールで十分にふき取り、乾燥後、抵抗測定器(横河ヒューレットパッカード製 16068A、4329A)にて温度 25 deg C、湿度 50%RH、印加電圧 100V にて測定した。

体積固有抵抗値は  $10^{8.5} \Omega \text{ cm}$  であった。

## 【0025】

## Working Example 1

polyester polyol A (Table 1 reference) you inserted mixed solvent 30 0 part of 240.0 part、polyol P60. 0 part、methylethyl ketone/toluene=3/1 in reactor which has stirrer、thermometer and cooling tube、after melting mixing with 50 deg C、as urethane conversion catalyst you reacted with 75 deg C including dioctyl tin dilaurate 0.0 6 part、next、including MDI 60. 0 part.

As reaction advances、because viscosity rises、it diluted with the mixed solvent of timely and methylethyl ketone/toluene=3/1、absorption peak of isocyanate group verified that elimination it does with infrared spectrum、acquired uniform transparent solution.

As for polyurethane resin solution which it acquires in this way、with the solid component 30%、as for number-average molecular weight with calculation based on polystyrene approximately 26000 was with GPC measurement.

polyurethane which it acquires is designated as PU-A1.

These PU resin composition and evaluation result are shown in Table 3.

(1) mixture (solid fraction conversion 100 parts/10 part) it did Coronate L in polyurethane resin solution which is acquired as curing agent、after drying、120 deg C × 2 hours cure did on mold release paper、drew up transparent cast film of approximately 100 μm.

With methanol it wiped off surface of this film in fully、after drying、with resistance measurement vessel (Yokohama Hewlett-Packard make 16068 A、4329 A) measured with temperature 25 deg C、humidity 50%RH、applied voltage 100V.

volume-specific resistance was  $10^{8.5} \Omega \text{ cm}$ .

(2)得られたフィルムをオリエンテック社製 Rheovibron DDV-2EP(H/R=2 deg C/min, f=35Hz)で測定し、損失弾性率のピーク温度を Tg と定義した。

PU-A1 の Tg は -33 deg C であった。

(3)(1)と同様の配合を厚さ 50  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚 2  $\mu$ m になるように塗布し、60 deg C で 1 分間乾燥後、厚さ 50  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルムをポリウレタン樹脂面に貼り合わせ、密着させ、50 deg C にて 24 時間キュアさせた後、引張り試験器にて引張り速度 300mm/min で剥離強度を測定した。

剥離強度は 750gf/15mm であった。

これらの PU 樹脂組成と評価結果を表 5 に示す。

【0026】

実施例 2~8、11、12

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に表 3 に示すようにポリエステルポリオール、鎖延長剤、イソシアネートを選択しポリウレタン樹脂の合成例 1 と同様にポリウレタン樹脂溶液を得た。

実施例 1 と同様にフィルムを作成し、抵抗、Tg、剥離強度を測定した。

これらの PU 樹脂組成と評価結果を表 5 に示す。

【0027】

実施例 13

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器にポリエステルポリオール A(表 1 参照)251.2 部、ポリオール P 251.2 部を仕込み、50 deg C で溶解混合した後、MDI251.4 部を加え、75 deg C にて反応させ、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。

架橋剤としてのポリオール A 226.0 部とトリメチロールプロパン 20.2 部の混合物と、このプレポリマーとをそれぞれ 75 deg C に調整し、均一混合後、130 deg C に予備加熱した 2mm 厚のモールドにそそぎ込み、続いて、130 deg C で 10 時間硬化反応を行い、約 2mm 厚のシートを得た。

(1)得られたシートの表面をメタノールで十分にふき取り、乾燥後、抵抗測定器(横河ヒューレットパッカード製 16068A、4329A)にて温度 25 deg C、湿度 50%RH、印加電圧 100V にて測定した。

(2) film which is acquired was measured with Orientech Corporation (DB 69-607-3550 ) supplied Rheovibron DDV-2 European Patent (H/R=2 deg C/min, f=35 Hz ), peak temperature of elastic loss modulus was defined Tg.

Tg of PU-A1 - was 33 deg C.

(3) (1) With it combined in same way in order on polyethylene terephthalate film of the thickness 50  $\mu$ m to become dry film thickness 2  $\mu$ m, coating fabric, with 60 deg C 1 minute drying later, it pasted together polyethylene terephthalate film of the thickness 50  $\mu$ m in polyurethane resin surface, stuck, with 50 deg C 24 hours cure later, with tensile tester measured peel strength with stretching speed 300 mm/min.

peel strength was 750 gf/15 mm.

These PU resin composition and evaluation result are shown in Table 5.

【0026】

Working Example 2~8, 11, 12

As in reactor which has stirrer, thermometer and cooling tube shown in Table 3, polyester polyol, chain extender, isocyanate was selected and polyurethane resin solution was acquired in the same way as synthesis example 1 of polyurethane resin.

film was drawn up in same way as Working Example 1, resistance, Tg, peel strength was measured.

These PU resin composition and evaluation result are shown in Table 5.

【0027】

Working Example 13

polyester polyol A (Table 1 reference) you inserted 251.2 part, polyol P 251.2 part in reactor which has stirrer, thermometer and cooling tube, after melting mixing with 50 deg C, reacting with 75 deg C including MDI 251.4 part, you acquired prepolymer of isocyanate terminal.

You adjusted blend and this prepolymer of polyol A 226.0 part and trimethylolpropane 20.2 part as crosslinking agent 75 deg C respectively, after uniform mixing, you poured to the mold of 2 mm thickness which preheating are done in 130 deg C and were packed, continuously, did 10 hours curing reaction with 130 deg C, acquired sheet of approximately 2 mm thickness.

(1) with methanol it wiped off surface of sheet which is acquired in fully, after drying, with resistance measurement vessel (Yokohama Hewlett-Packard make 16068 A, 4329 A ) measured with temperature 25 deg C, humidity 50%RH,

C、湿度 50%RH、印加電圧 100V にて測定した。  
体積固有抵抗値は  $10^{7.9} \Omega \text{ cm}$  であった。

(2) 得られたシートをオリエンテック社製 Rheovibron DDV-2EP(H/R=2 deg C/min,  $f=35\text{Hz}$ ) で測定し、損失弾性率のピーク温度を  $T_g$  と定義した。

PU-A3 の  $T_g$  は -27 deg C であった。

(3) 同様の配合を厚さ 300  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚 20  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、厚さ 300  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムをポリウレタン樹脂面に張り合わせ、密着させ、50 deg C にて 72 時間キュアさせた後、引張り試験器にて引張り速度 300mm/min で剥離強度を測定した。

剥離強度は 800gf/15mm であった。

【0028】

実施例 14、15、17

実施例 13 と同様に表 4 に示す組成のポリウレタン樹脂を合成し、同様の手順でシートを作成し、抵抗値、 $T_g$ 、剥離強度を測定した。

結果を表 5 に示す。

【0029】

実施例 18

50 deg C に加熱溶融させたポリオール J 556.4 部とポリオール P 139.1 部を均一混合した中に、C-HX 304.5 部を仕込み、均一混合後、130 deg C に予備加熱した 2mm 厚のモールドにそそぎ込み、続いて、130 deg C で 10 時間硬化反応を行い、約 2mm 厚のシートを得た。

組成を表 4 に示す。

このシートの表面をメタノールで十分にふき取り、乾燥後、抵抗測定器(横河ヒューレットパッカード製 16068A、4329A)にて温度 25 deg C、湿度 50%RH、印加電圧 100V にて測定した。

体積固有抵抗値は  $10^{6.9} \Omega \text{ cm}$  であった。

結果を表 5 に示す。

【0030】

比較例 1~7

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に表 3 に示すようにポリエステルポリオール、鎖

applied voltage 100V.

volume-specific resistance was  $10^{7.9} \text{ the:oa -cm}$ .

(2) sheet which is acquired was measured with Orientech Corporation (DB 69-607-3550) supplied Rheovibron DDV-2 European Patent (H/R=2 deg C/min,  $f=35 \text{ Hz}$ ), peak temperature of elastic loss modulus was defined  $T_g$ .

$T_g$  of PU-A3 - was 27 deg C.

(3) It combined in same way in order on polyethylene terephthalate film of thickness 300  $\mu\text{m}$  to become dry film thickness 20  $\mu\text{m}$ , coating fabric, it pasted together polyethylene terephthalate film of thickness 300  $\mu\text{m}$  in polyurethane resin surface, stuck, with 50 deg C 72 hours cure later, with tensile tester measured peel strength with the stretching speed 300 mm/min.

peel strength was 800 gf/15 mm.

【0028】

Working Example 14, 15, 17

polyurethane resin of composition which is shown in same way as the Working Example 13 in Table 4 was synthesized, sheet was drawn up with the similar protocol, resistance,  $T_g$ , peel strength was measured.

Result is shown in Table 5.

【0029】

Working Example 18

uniform mixing while doing polyol J 556. 4 part and polyol P 139. 1 part which heating and melting are done, you inserted C-HX 304. 5 part in 50 deg C, after uniform mixing, you poured to mold of 2 mm thickness which preheating are done in 130 deg C and were packed, continuously, did 10 hours curing reaction with 130 deg C, acquired sheet of approximately 2 mm thickness.

composition is shown in Table 4.

With methanol it wiped off surface of this sheet in fully, after drying, with resistance measurement vessel (Yokohama Hewlett-Packard make 16068 A, 4329 A) measured with temperature 25 deg C, humidity 50%RH, applied voltage 100V.

volume-specific resistance was  $10^{6.9} \text{ the:oa -cm}$ .

Result is shown in Table 5.

【0030】

Comparative Example 1~7

As in reactor which has stirrer, thermometer and cooling tube shown in Table 3, polyester polyol, chain extender,

延長剤、イソシアネートを選択しポリウレタン樹脂の合成例 1 と同様にポリウレタン樹脂溶液を得た。

実施例 1 と同様にフィルムを作成し、抵抗、Tg、剥離強度を測定した。

結果を表 5 に示す。

【0031】

比較例 8~10

実施例 12 と同様に表 4 に示す組成のポリウレタン樹脂を合成し、同様の手順でシートを作成し、抵抗値、Tg、剥離強度を測定した。

結果を表 5 に示す。

【0032】

【表 3】

isocyanate was selected and polyurethane resin solution was acquired in the same way as synthesis example 1 of polyurethane resin.

film was drawn up in same way as Working Example 1, resistance, Tg, peel strength was measured.

Result is shown in Table 5.

【0031】

Comparative Example 8~10

polyurethane resin of composition which is shown in same way as the Working Example 12 in Table 4 was synthesized, sheet was drawn up with the similar protocol, resistance, Tg, peel strength was measured.

Result is shown in Table 5.

【0032】

【Table 3】

	PU No.	イソシアネート No.	イソシアネート含有イソシアネート No.	延長剤	イソシアネート含有延長剤	イソシアネート	イソシアネート濃度 mmol/g	GPC測定結果 (10000)
								Mn Mw
実施例 1	PU-A1	A 180.0	P 60.0	-	-	MDI 60.0	S 0.10	2.6 5.1
2	PU-A2	A 176.2	P 60.0	EG 1.6	-	MDI 63.2	S 0.10	3.4 6.8
3	PU-B1	B 240.0	P 6.0	-	-	MDI 34.0	S 0.010	1.8 4.1
4	PU-B	D 188.8	Q 30.0	-	-	TDI 71.2	S 0.050	4.2 8.5
5	PU-H1	H 235.3	-	-	DMFA 2.0	MDI 62.6	C 0.050	3.5 7.3
6	PU-I	I 268.6	-	-	DMBA 6.7	MDI 24.7	C 0.15	3.1 5.9
7	PU-J1	J 229.3	P 6.0	-	DMFA 2.0	MDI 62.6	S 0.01 C 0.05	1.7 3.9
8	PU-J2	J 160.7	P 60.0	IPDA 8.2 MBA 1.2	-	MDI 69.8	S 0.10	3.1 5.8
11	PU-W1	W 205.2	P 30.0	-	DMBA 2.2	MDI 62.6	S 0.05 C 0.05	2.8 5.3
12	PU-B	-	H 268.6	-	-	MDI 33.4	S 0.053	3.1 6.0
比較例 1	PU-A4	A 240.0	-	-	-	MDI 60.0	-	4.9 10.1
2	PU-C1	C 214.3	P 60.0	-	-	MDI 25.7	S 0.10	2.5 5.3
3	PU-E1	E 256.6	-	-	DMFA 4.0	MDI 39.6	C 0.10	3.1 6.3
4	PU-F	F 254.0	-	-	DMBA 7.0	MDI 27.7	Q 0.20	7.2 14.5
5	PU-G	G 265.8	-	-	-	MDI 33.4	-	1.9 4.1
6	PU-K	K 254.8	P 6.0	-	DMFA 2.0	MDI 37.1	S 0.01 C 0.05	4.0 7.7
7	PU-D1	D 266.6	-	-	-	MDI 33.4	-	2.1 3.9

1,4-BG : 1,4-ブタンジオール  
IPDA : イソフタル酸  
MDI : 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート  
TDI : 2,4-トルエンジイソシアネート  
MEA : モノエタノールアミン  
DMFA : ジメチルホルムアミン  
DMBA : ジメチルベンジルアミン  
KMDA : 1,3-ビス(4-メチルフェニル)プロパン-2,2-ジオール  
DEAPD : ジエチレンジアミン  
PTSM : N-トリメチルシリルプロピルジメチルアミン  
S : SO<sub>3</sub>Na  
C : COOH  
Q : 第4アンモニウム塩

【0033】

【表 4】

【0033】

【Table 4】

	No.	ポリウレタン組成						
		プレポリマー				硬化剤		イソシア レート濃度 mmol/g
		ポリオール No.	縮延長率	イソシアート	イソシアート No.	縮延長率		
実施例 13	PU-A3	A 251.2	P 251.2	-	MDI 251.4	A 228.0	TMP 20.2	S 0.13
14	PU-B2	B 445.8	P 95.5	-	MDI 159.4	B 288.6	TMP 12.8	S 0.048
15	PU-B2	H 472.6	-	DMPA 7.0	MDI 282.9	H 236.3	TMP 21.12	S 0.052
17	PU-B2	H 387.7	P 105.0	DMPA 6.9	MDI 282.9	H 236.4	TMP 21.1	S 0.053 C 0.051
比較例 8	PU-C2	C 834.6	-	-	MDI 83.5	P 76.1	TMP 6.7	S 0.038
9	PU-E2	E 611.2	-	DMPA 10.2	MDI 191.2	E 171.9	TMP 15.4	C 0.076
10	PU-O2	O 581.3	-	-	MDI 145.5	O 261.6	TMP 11.7	-

		ポリオール	硬化剤	イソシア レート濃度 mmol/g	
実施例 18	PU-J4	J 556.4	P 139.1	C-HX 304.5	S 0.070

[0034]

[0034]

[表 5]

[Table 5]

実施例 比較例番号	ポリウレタン組成No.	硬化剤 phr	T <sub>g</sub> ℃	LOG(体積固有抵抗値) Ωcm	耐摩耗度 g/15mm
1	PU-A1	C-L 10	-33	8.5	750
2	PU-A2	C-L 10	-17	9.0	830
3	PU-B1	C-L 10	-37	8.8	810
4	PU-D	C-HX 10	-11	8.5	790
5	PU-B1	C-HL 10	-42	6.8	650
6	PU-I	C-HX 10	-37	7.7	750
7	PU-J1	C-L 10	-53	7.5	690
8	PU-J2	C-HX 10	-41	6.9	790
11	PU-B1	C-HX 10	-49	7.1	750
12	PU-E	C-HX 10	-41	6.8	800
13	PU-A3	-	-27	7.9	690
14	PU-B2	-	-37	7.4	790
15	PU-B2	-	-39	7.2	800
17	PU-B2	-	-50	7.7	840
18	PU-J4	-	-41	6.9	590
比較例 1	PU-A4	C-L 10	-30	9.5	680
2	PU-C1	C-HX 10	-45	13.0	840
3	PU-B1	C-HL 10	-30	14.1	670
4	PU-F	C-HL 10	-38	13.2	820
5	PU-G	C-L 10	-24	14.1	690
6	PU-K	C-L 10	-47	11.1	720
7	PU-D1	C-HX 10	-62	13.5	640
8	PU-C2	-	-12	12.8	880
9	PU-B2	-	-21	15以上	800
10	PU-O2	-	-32	15以上	730

T<sub>g</sub>: Rheovibron DDV-2EP, R/A=2℃/min, f=35Hz  
で測定した場合の損失弾性率のピーク温度